

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322022

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20	MGV			
12/08	M J T			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-112947

(22) 出願日 平成5年(1993)5月14日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社  
東京都港区西新橋1丁目6番21号

(72) 発明者 池村 祥史

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化  
成株式会社内

(72) 発明者 藤井 孝司

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化  
成株式会社内

(72) 発明者 相田 伸一

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化  
成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 有機溶媒中でフリーデルクラフツ反応触媒の存在下ポリスチレンに臭素を反応させて得られるポリスチレン臭素化反応溶液から、反応によって発生する臭化水素及びフリーデルクラフツ反応触媒を完全に且つ容易に除去し、難燃剤として有用な耐熱性に優れた臭素化ポリスチレンが得られるポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法を提供する。

【構成】 有機溶媒中でフリーデルクラフツ反応触媒の存在下ポリスチレンに臭素を反応させて臭素化ポリスチレンを製造するに際し、臭素化反応溶液を該反応溶液の0.3～10重量倍の水中に投入することを特徴とするポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法。

(2)

特開平6-322022

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中でフリーデルクラフツ反応触媒の存在下ポリスチレンに臭素を反応させて臭素化ポリスチレンを製造するに際し、臭素化反応溶液を該反応溶液の0.3～10重量倍の水中に投入することを特徴とするポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法に関する。更に詳しくは、ポリスチレン臭素化反応溶液から、反応によって発生する臭化水素及びフリーデルクラフツ反応触媒を完全に且つ容易に除去し、難燃剤として有用な耐熱性に優れた臭素化ポリスチレンが得られるポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、臭素化ポリスチレンの製造法として、有機溶媒中でフリーデルクラフツ触媒の存在下ポリスチレンに臭素を反応させる方法が知られている。この反応においては臭化水素が発生する。従来は、例えば特開平2-215807号公報に記載されているように、反応後生成した反応溶液に所定量のアルカリ水溶液を添加して中和することによって除去してきた。しかしながら、この方法によるとフリーデルクラフツ反応触媒の中和によって生成する金属水酸化物が水や有機溶媒に不溶であるため製品中に混入するようになる。かかる金属水酸化物が製品中に混入すると製品の耐熱性に多大な悪影響を及ぼすためこれらを除去する工程が必要になる。しかもこれらの除去は反応溶液の濾過や分液等では不十分である。

【0003】上記の課題を解決する方法として、反応溶液に水を加えて触媒を失活させた後数回水洗を繰返すことによって臭化水素及びフリーデルクラフツ触媒を除去することが知られている。しかしながら、この方法では水を加える際に触媒の失活による発熱と反応溶液中の臭化水素の水への溶解熱とで急激な温度上昇が起こり、製品の色相に悪影響を及ぼす。また、水相との分離が悪くなるため、副生物の除去が困難となるという現象が生じる。それ故得られる製品は品質的に満足できるものではない。加えてこの方法では反応容器中に水を加えるため、反応容器を一バッチ毎に乾燥させる必要があり、製品を得るのに長時間を要するという問題もある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機溶媒中でフリーデルクラフツ反応触媒の存在下ポリスチレンに臭素を反応させて得られるポリスチレン臭素化反応溶液から、反応によって発生する臭化水素及びフリーデルクラフツ反応触媒を完全に且つ容易に除去し、難燃剤とし

を目的とする。

【0005】本発明者は上記目的を達成せんとして鋭意検討した結果、特定量の水を仕込んだ容器中に生成した反応溶液を注ぎ込むことによって短時間で触媒を失活させることが可能になり、反応溶液の急激な温度上昇が回避でき、反応溶液と水相との分離が非常に良好になり、反応容器も連続して使用でき、しかも耐熱性に優れた臭素化ポリスチレンが得られる等上記課題全てを解決し得ることを見出し、本発明に到達した。

## 10. 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機溶媒中でフリーデルクラフツ反応触媒の存在下ポリスチレンに臭素を反応させて得られるポリスチレン臭素化反応溶液を、該反応溶液の0.3～10重量倍の水中に投入することを特徴とするポリスチレン臭素化反応溶液の精製方法である。

【0007】本発明の精製方法で対象とするポリスチレン臭素化反応に使用する有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロジプロモエタン、ジプロモエタン、テトラプロモエタン、四塩化炭素等の飽和脂肪族ハロゲン化炭化水素があげられる。これらは無水の溶媒だけでなく、工業的に通常行われるように回収し、水分を含有する場合は脱水処理して実質的に無水状態の溶媒であってもよい。これらの溶媒のなかでは塩化メチレンが特に好ましい。

【0008】フリーデルクラフツ触媒としては、例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化鉄、臭化鉄等があげられ、これらは単独で又は二種以上の混合物で使用してもよい。これらの触媒のなかでも塩化アルミニウムが特に好ましい。触媒の使用量はあまりに少ないと反応時間が長くなり、あまりに多くすると得られる臭素化ポリスチレンの着色が大きくなる傾向があるので、ポリスチレンのベンゼン環1モル当たり通常1～10モル%、好ましくは2～6モル%である。

【0009】ポリスチレンとしては、通常重量平均分子量で10,000～500,000程度のものが使用され、20,000～250,000のものが好ましい。重量平均分子量が10,000以下のものを使用したのでは得られる臭素化ポリスチレンの耐熱性が低下するようになり、重量平均分子量が高くなるほど耐熱性はよくなるが、実用的に使用できるのは500,000程度までである。

【0010】臭素化剤として使用する臭素は原料ポリスチレンのベンゼン環1モルに対し、1～3.3モル使用するのが好ましい。1モルよりも少ない場合は臭素化ポリスチレンの臭素含有量が不十分になり、3.3モルより多くすると反応終了時に残余の臭素が多くなり、経済

(3)

特開平6-322022

3

ず前記脂肪族ハロゲン化炭化水素溶媒にポリスチレンを完全に溶解し、次いで所定量のフリーデルクラフツ触媒を加えた後臭素を添加する。臭素化反応は温度を0～30℃、好ましくは5～20℃に保持して臭素を滴下することによって行う。反応温度が0℃未満では反応速度が遅くなり、30℃より高いと得られる臭素化ポリスチレンの着色が大きくなる傾向がある。滴下終了後更に5～15℃に保持して1～2時間攪拌を継続し反応を完結させる。

【0012】本発明にあっては、反応終了後得られる反応溶液を、所定量の水に投入して触媒を失活させ、水相を分離した後更に有機溶媒相を洗浄して不純物を除去する。反応溶液を投入する水量は反応溶液重量に対して0.3～1.0重量倍であり、0.7～3重量倍が好ましい。水量が反応溶液量の0.3重量倍未満では反応溶液中に含まれている触媒及び副生物である臭化水素の溶解熱によって反応溶液が局部的に加熱され、臭素化ポリスチレンの品質を損ねたり、水相との分離が悪化するようになり、1.0重量倍より多くするのは経済的ではない。水温は0℃～30℃であるのが好ましい。

【0013】なお、反応溶液に臭素が残存している場合には、例えばチオ硫酸ナトリウムや亜硫酸ナトリウムの如き還元剤を添加した水を用いて洗浄することが好ましい。洗浄後の有機溶媒相に含まれる臭素化ポリスチレンを単離するには任意の方法、例えばメタノール等の低級アルコール類又は炭素数5～8の飽和脂肪族炭化水素に有機溶媒相を注ぎ析出させてもよいし、スプレー乾燥の如き真空下で溶媒を留去する方法によってもよい。

【0014】本発明の方法で得られる臭素化ポリスチレンは、ベンゼン環1個当たり1～3個の臭素原子を有し、耐熱性に優れているので例えばポリカーボネート、ポリエステル、ポリプロピレン、スチレン系樹脂、ポリアミド等のプラスチックの難燃剤として極めて有用なものである。

【0015】

【実施例】以下に実施例をあげて更に説明する。なお、実施例中の部及び％は重量部及び重量％であり、耐熱性は強化ポリエチレンテレフタレート樹脂〔帝人（株）製C-3030〕100部に各実施例及び比較例で得た臭素化ポリスチレンを10部及び三酸化アンチモン〔日本精鉱（株）製ATOX-S〕5部をドライブレンドして押出してペレット化し、このペレットを射出成形機によりシリンダー温度290℃で厚さ3.2mmの試験片を成形し、成形中成形を一旦停止し、290℃で15分間滞留させた後成形を再開し、滞留前後の試験片のb値をカラーメーターで測定した。滞留前後のb値の差が大きい程、またb値が大きい程耐熱性が悪いことを示す。

【0016】

4

【実施例1】平均分子量55,000〕17部を仕込み、10℃に保持して攪拌下塩化アルミニウム0.7部を投入し、次いで臭素5.5部を2時間かけて滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌して反応を完結させた。得られた反応溶液を、400部の水を仕込んだ容器に攪拌下15分かけて注入して触媒を失活させた。水相を除去し、有機溶媒相を400部の水で2回洗浄した。除去した水相は透明であった。有機溶媒相を600部のメタノールに攪拌下3時間かけて滴下して析出した固体を遠心分離機によって分離し、乾燥して白色の臭素化ポリスチレン（臭素含有量6.3％）40.2部を得た。その耐熱性の評価結果を表1に示した。

【0017】

【実施例2】反応釜に塩化メチレン260部及びポリスチレン〔大日本インキ（株）製エラストレン200、重量平均分子量55,000〕17部を仕込み、10℃に保持して攪拌下塩化アルミニウム0.7部を投入し、次いで臭素6.6部を2時間かけて滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌して反応を完結させた。得られた反応溶液を、400部の水を仕込んだ容器に攪拌下15分かけて注入して触媒を失活させた。水相を除去し、有機溶媒相を400部の水で2回洗浄した。除去した水相は透明であった。有機溶媒相を600部のメタノールに攪拌下3時間かけて滴下して析出した固体を遠心分離機によって分離し、乾燥して白色の臭素化ポリスチレン（臭素含有量6.6％）48.7部を得た。その耐熱性の評価結果を表1に示した。

【0018】

【実施例3】容器に仕込む水量を1000部にする以外は実施例1と同様にして白色の臭素化ポリスチレン（臭素含有量6.3％）38.9部を得た。

【0019】

【比較例1】反応釜に塩化メチレン260部及びポリスチレン〔大日本インキ（株）製エラストレン200、重量平均分子量55,000〕17部を仕込み、10℃に保持して攪拌下塩化アルミニウム0.7部を投入し、次いで臭素5.5部を2時間かけて滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌して反応を完結させた。得られた反応溶液に50部の水を90分かけて加えて触媒を失活させた。水相を除去し、有機溶媒相を10％水酸化ナトリウム水溶液200部で1回、水200部で3回順次洗浄した。除去した水相は白色半透明であった。有機溶媒相を600部のメタノールに攪拌下3時間かけて滴下し、析出した固体を遠心分離機によって分離し、乾燥して白色の臭素化ポリスチレン（臭素含有量6.2％）39.1部を得た。その耐熱性の評価結果を表1に示した。

【0020】

【比較例2】反応釜に塩化メチレン260部及びポリス

(4)

特開平6-322022

5

6

保持して攪拌下塩化アルミニウム0.7部を投入し、次いで臭素5.5部を2時間かけて滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌して反応を完結させた。得られた反応溶液に水50部を15分かけて滴下して触媒を失活させた。水相を除去し、有機溶媒相を400部の水で3回洗浄した。除去した水相は白色半透明であり、中間層の存在が認められた。有機溶媒相を600部のメタノールに攪拌下に3時間かけて滴下し、析出した固体を遠心分離機によって分離し、乾燥して白色の臭素化ポリスチレン（臭素含有量62%）39.6部を得た。その耐熱性の評価結果を表1に示した。

【0021】

【比較例3】反応釜に塩化メチレン260部及びポリスチレン〔大日本インキ（株）製エラストレン200、重畳平均分子量55,000〕17部を仕込み、10℃に保持して攪拌下塩化アルミニウム0.7部を投入した。次いで臭素6.6部を2時間かけて滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌して反応を完結させた。得られた反応溶液を、80部の水を仕込んだ容器に攪拌下15分かけて注入して触媒を失活させた。水相を除去し、有機溶媒相を200部の水で5回洗浄した。除去した水相は透明であった。有機溶媒相を600部のメタノールに攪拌下3時間かけて滴下して析出した固体を遠心分離機によって分\*

\*離し、乾燥して黄色の臭素化ポリスチレン（臭素含有量66%）47.8部を得た。その耐熱性の評価結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

	耐熱性	
	滞留前 (b値)	滞留後 (b値)
実施例1	8.5	10.2
実施例2	9.2	12.9
実施例3	8.8	11.0
比較例1	15.7	22.3
比較例2	11.7	18.3
比較例3	12.3	19.5

【0023】

【発明の効果】本発明の方法によれば、短時間で反応触媒を失活させることが可能になり、反応溶液の急激な温度上昇が回避でき、反応溶液と水相との分離が非常に良好になり、反応容器を連続して使用でき、しかも耐熱性に優れた難燃剤として有用な臭素化ポリスチレンが得られ、本発明の奏する効果は格別なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 門利 昌則

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化成株式会社内